

## METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

Patent Number: JP3135018

Publication date: 1991-06-10

Inventor(s): YOKOYAMA NATSUKI; others: 03

Applicant(s): HITACHI LTD

Requested Patent: JP3135018

Application Number: JP19890271593 19891020

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L21/28; C23C14/06; C23C14/58; C23C16/34; C23C16/56; H01L21/285

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

PURPOSE: To manufacture a semiconductor device which is highly resistant to an electromigration by a method wherein a titanium oxide formed on the surface is etched and removed, the surface of a titanium nitride film is not exposed to the air and an Al alloy interconnection layer is formed on it.

CONSTITUTION: An Si substrate 12 is placed on a transfer system installed in a substrate- mounting chamber 20; after that, the mounting chamber 20 is evacuated; a shutoff valve 22 is opened; the substrate is transferred to a film formation chamber 21 which has been evacuated in advance. The valve 22 is shut. While a mixed gas of Ar and N<sub>2</sub> is being introduced into the film formation chamber 21, high-frequency electric power is applied to a Ti target 23 from a high-frequency power supply 24; a film is formed. A titanium nitride film 11 is formed; after that, it is moved into a vacuum without exposing the substrate 12 to the air, and is transferred to a plasma treatment chamber 25 inside the same apparatus used to form the film. N<sub>2</sub> is introduced into the chamber 25; high-frequency electric power is applied to the substrate from a high-frequency power supply 26. Thereby, an N<sub>2</sub> content near the surface of the titanium nitride film 11 on the substrate 12 is increased. A region 13 whose N<sub>2</sub> content is high is formed near the surface of the film 11 is formed; an Al alloy interconnection layer 14 is piled up on it; an Al alloy interconnection layer 16 is formed.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平3-135018

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 L 21/28  
C 23 C 14/06  
14/58

識別記号

府内整理番号

B

7738-5F  
8722-4K  
9046-4K※

⑩公開 平成3年(1991)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 30 (全8頁)

⑪発明の名称 半導体装置の製造方法およびその装置

⑪特 願 平1-271593

⑪出 願 平1(1989)10月20日

⑫発明者 横山 夏樹 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑫発明者 日野出 憲治 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑫発明者 宮崎 博史 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑫発明者 田地 新一 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑪出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑪代理人 弁理士 小川 勝男 外1名

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

半導体装置の製造方法およびその装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成する半導体装置の製造方法において、膜形成後に該薄膜を大気に晒すことなく、該薄膜を所望のプラズマに晒すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

2. 試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成する半導体装置の製造装置において、膜形成後に該薄膜を大気に晒すことなく、該薄膜を所望のプラズマに晒すことのできる機構を具備することを特徴とする半導体装置の製造装置。

3. 反応性スパッタ法によって試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の半導体装置の製造方法。

4. 常圧、減圧、プラズマもしくは基板に負のバイアス電圧が印加されるバイアスプラズマ化学

気相成長法によって試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の半導体装置の製造方法。

5. 反応性スパッタ法によって試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成することを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の半導体装置の製造装置。

6. 常圧、減圧、プラズマもしくは基板に負のバイアス電圧が印加されるバイアスプラズマ化学気相成長法によって試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成することを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の半導体装置の製造装置。

7. 基板にセルフバイアス電圧に加えて、負のバイアス電圧を印加しつつ、プラズマに晒すことを特徴とする特許請求の範囲第1項、第3項または第4項に記載の半導体装置の製造方法。

8. 基板にセルフバイアス電圧に加えて、負のバイアス電圧を印加しつつ、プラズマに晒すこと

のできる機構を具備することを特徴とする特許請求の範囲第2項、第5項または第6項に記載の半導体装置の製造装置。

9. 金属窒化物が窒化チタンであり、窒化チタンを主成分とする薄膜を、四塩化チタンとアンモニアとを主たる原料として減圧もしくはバイアスプラズマ化学気相成長法によって形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項、第4項または第7項に記載の半導体装置の製造方法。

10. 金属窒化物が窒化チタンであり、窒化チタンを主成分とする薄膜を、四塩化チタンとアンモニアとを主たる原料として減圧もしくはバイアスプラズマ化学気相成長法によって形成することを特徴とする特許請求の範囲第2項、第6項または第8項に記載の半導体装置の製造装置。

11. プラズマが窒素、アンモニア、三フッ化窒素等の窒素原子を含むガスの放電によって発生したプラズマであることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第3項、第4項、第7項または第9項に記載の半導体装置の製造方法。

記載の半導体装置の製造方法。

17. 金属窒化物が窒化チタンであることを特徴とする特許請求の範囲第14項または第15項に記載の半導体装置の製造装置。

18. 試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成する半導体装置の製造方法において、膜形成後に該薄膜を大気に晒した後、該薄膜表面近傍層をエッチング除去し、しかる後エッチング後の該薄膜を大気に晒すことなく、所望のプラズマに晒すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

19. 金属窒化物が窒化チタンであることを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の半導体装置の製造方法。

20. 試料上の窒化チタンを主成分とする薄膜表面近傍の窒素含有量を膜中の窒素含有量の最大とする半導体装置の製造装置において、該薄膜表面をエッチング除去し、しかる後エッチング後の該薄膜を大気に晒すことなく、所望のプラズマに晒すことのできる機構を具備することを特

12. 試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成する半導体装置の製造方法において、該薄膜表面近傍の窒素含有量を膜中の窒素含有量の最大とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

13. 金属窒化物を主成分とする薄膜中の窒素含有量の最大値が54原子%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の半導体装置の製造方法。

14. 試料上に金属窒化物を主成分とする薄膜を形成する半導体装置の製造装置において、該薄膜表面近傍の窒素含有量を膜中の窒素含有量の最大とすることのできる機構を具備することを特徴とする半導体装置の製造装置。

15. 金属窒化物を主成分とする薄膜中の窒素含有量の最大値が54原子%以上とし得ることを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の半導体装置の製造装置。

16. 金属窒化物が窒化チタンであることを特徴とする特許請求の範囲第12項または第13項に

徴とする半導体装置の製造装置。

21. 金属窒化物を主成分とする薄膜中の窒素含有量の最大値が54原子%以上とし得ることを特徴とする特許請求の範囲第20項に記載の半導体装置の製造装置。

22. 金属窒化物が窒化チタンであることを特徴とする特許請求の範囲第20項または第21項に記載の半導体装置の製造装置。

23. 表面近傍の窒素含有量が膜中の窒素含有量の最大である金属窒化物を主成分とする薄膜を具備する半導体装置。

24. 金属窒化物を主成分とする薄膜中の窒素含有量の最大値が54原子%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第23項に記載の半導体装置。

25. 表面近傍の窒素含有量が膜中の窒素含有量の最大である金属窒化物を主成分とする薄膜の上にアルミニウム薄膜、もしくはAl-Si、Al-Cu-Si、Al-Cu等のアルミニウム合金薄膜、W、または、Cuを重ねた2層以

- 上の薄膜で構成された積層膜からなる配線層を具備することを特徴とする特許請求の範囲第12項または第13項に記載の半導体装置。
26. 金属窒化物を主成分とする薄膜中の窒素含有量の最大値が54原子%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第25項に記載の半導体装置。
27. 金属窒化物が窒化チタンであることを特徴とする特許請求の範囲第23項、第24項、第25項または第26項に記載の半導体装置。
28. 表面近傍の窒素の含有量の増加を窒化チタンを主成分とする薄膜表面をプラズマに晒すことによって行なつたことを特徴とする特許請求の範囲第23項乃至第27項に記載の半導体装置。
29. アルミニウムもしくはアルミニウム合金と窒化チタンを主成分とする膜との積層膜からなる配線を有する半導体装置において、該両膜界面近傍に存在する酸素の量が窒化チタンを主成分とする膜中に存在する酸素の量の平均値の3倍未満であることを特徴とする半導体装置。

きを有する。Al合金膜中に含まれるSiの析出を防止するだけであれば、モリブデンシリサイド等の金属シリサイド膜も有效であるが、コンタクト径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるとAlとSiとの反応を完全に防止するバリア層が必要となる。このようなバリア層としては窒化チタン、チタンタングステン合金が有望視されている。かかるバリア層の窒化チタンについては、例えば、シン・ソリッド・フィルムズ、136巻、195頁から214頁(1986年) [Thin Solid Films, 136, pp. 136-214(1986)] に詳述されている。またAl合金配線層とバリア層との界面の性質がバリア性に与える影響については、ジャーナル・オブ・バイオーム・サイエンス・アンド・テクノロジー、A7(3)巻、875頁から880頁(1989年) [J.Vac.Sci.Techonol., A7(3), pp.875-880(1989)] に述べられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

バリア層の適用によりAlとSiとの反応に起因するコンタクトホール周辺の信頼性確保の問題

30. アルミニウムもしくはアルミニウム合金と窒化チタンを主成分とする膜との積層膜からなる配線を有する半導体装置において、該両膜界面近傍に存在する酸素の量が7原子%未満であることを特徴とする半導体装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は半導体装置の製造方法およびその装置に係り、特に金属窒化物膜を主成分とするバリア膜を用いて耐エレクトロマイグレーション性等に優れた高信頼のアルミニウム合金膜/窒化チタン膜積層配線を形成するのに好適な方法および装置に関する。

〔従来の技術〕

LSIの高集積化に伴い、信頼性確保のためにコンタクトホール部にバリア層を適用することが不可欠となりつつある。Al合金配線層とSi基板との間に挿入されるバリア層は、配線形成後に施される熱処理中等に生じるAl合金配線層とSi基板との相互作用を抑制もしくは防止する効

は解決されたが、発明者らが窒化チタンバリア膜の上にアルミニウム合金膜を形成し、該2層膜からなる積層配線のエレクトロマイグレーション加速試験を行なつたところ、窒化チタンバリア膜上に形成したアルミニウム合金配線の寿命はバリア膜を用いない場合よりも短いという新たな問題点を発見した。

バリア性に関する上記引用文献等においても窒化チタンバリア膜上に形成したアルミニウム合金配線のエレクトロマイグレーション寿命については全く触れられていない。バリア性の向上に併せて上層のアルミニウム合金配線の耐エレクトロマイグレーション性についても同時に考慮する必要があることが発明者等の検討によつてはじめて明らかとなつた。

本発明の目的は、金属窒化物、特に好ましくは窒化チタンバリア膜を用いて耐エレクトロマイグレーション性等に優れた高信頼のアルミニウム合金膜/窒化チタン膜積層配線を形成するのに好適な方法および装置を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

上記目的は、試料上に窒化チタンを主成分とする薄膜を形成した後に、該薄膜を大気に晒すことなく、該薄膜を所望のプラズマに晒すこと等によつて達成される。

## 【作用】

反応性スパッタ法や化学気相成長法等によつて形成した窒化チタンを主成分とする膜中のチタン原子と窒素原子の原子数比はオージエ電子分光法、ラザフォード後方散乱法等による分析から、ほぼ $1:1$ とし得ることが判つている。チタン原子が過剰な原子数比の窒化チタンを主成分とする膜を形成することは比較的容易であるが、一般にかかる膜のバリア性は原子数比が $1:1$ の膜よりも劣る。従つてバリア膜として用いられる膜の原子数比は概ね $1:1$ となつてゐる。

膜中に含まれる総原子数の比は $1:1$ であるが、全ての原子が窒化チタンを形成している訳ではないと考えられる。すなわち、結合力の弱い、格子位置にないチタン原子、窒素原子がほぼ同数含ま

れていると推定される。かかる推定は発明者等が行なつた陽電子消滅法、X線光電子分光法等による分析結果からの総合的な判断に基づくものである。

チタン原子数／窒素原子数 $\geq 1$ の窒化チタンを主成分とする膜上に真空中試料転送等の手段によつて膜表面を大気に晒すことなくアルミニウムもしくはAl-Si, Al-Cu, Al-Cu-Si等のアルミニウム合金膜を重ねて形成すると、結合力の弱い、格子位置にないチタン原子の多くがアルミニウムもしくはアルミニウム合金膜中に拡散することによる界面での反応によつてバリア性が劣化する。さらにかかるチタン原子の拡散はアルミニウムもしくはアルミニウム合金膜との積層配線の耐エレクトロマイグレーション性を著しく劣化させる。

一方窒化チタンを主成分とする膜を大気に晒した場合には以下の現象が起ころ。上記の格子位置にない原子のうち特に、膜表面近傍のチタン原子は大気中において室温で容易に酸化され、 $TiO_2$ 等

のチタン酸化物となる。すなわち大気中に放置された窒化チタンを主成分とする膜表面には窒化チタンとチタン酸化物が存在すると考えられる。かかる膜上にアルミニウムもしくはAl-Si, Al-Cu, Al-Cu-Si等のアルミニウム合金膜を重ねて形成し、熱処理等を施すとチタン酸化物の少なくとも一部は還元されて、開放される。

アルミニウムもしくはアルミニウム合金膜と窒化チタンを主成分とする膜との界面には上記酸化還元反応の結果として、 $Al_2O_3$ 等のアルミニウム酸化物が形成されるが、アルミニウム酸化物の形成については、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー, A7(3)巻、875頁から880頁(1989年)[J.Vac. Sci. Technol., A7(3), pp.875-880(1989)]に記載がある。界面の酸化物の存在によつてバリア性が向上すると記載されている。これは、アルミニウム酸化物の形成によつて還元されるチタン酸化物中のチタン原子のみがアルミニウムもしくはア

ルミニウム合金膜中に拡散するためであり、その量はアルミニウム酸化物がない場合と比較してはるかに少ないためである。アルミニウム酸化物はチタン原子の拡散のバリアとなる。

ところが、還元されて膜中に拡散した微量のチタン原子はアルミニウムを主成分とする配線の耐エレクトロマイグレーション性を劣化させる。高いバリア性を得ると共に、耐エレクトロマイグレーション性の劣化を防止するためにはチタン原子の拡散を完全に防止する必要があることが発明者等の検討によつて明らかとなつた。

窒化チタンを主成分とする膜を大気に晒すことなく例えば窒素プラズマに晒した場合、上記の孤立したチタン原子が窒化されるため、後に上層にアルミニウムを主成分とする膜を重ねて熱処理を加えても、チタン原子の拡散は起こらない。膜表面近傍の窒素の含有量が増加することにより、膜内部から孤立したチタン原子が拡散した場合も膜表面近傍で固定され、上層のアルミニウムを主成分とする膜中までには拡散しない効果がある。こ

の効果は、窒化チタンを主成分とする膜の組成比がややチタン過剰になつた場合においても有効である。

特に、膜表面近傍の窒素の含有量が、54原子%以上である膜はパリア性が優れ、かつ上層のアルミニウムを主成分とする膜との積層配線の耐エレクトロマイグレーション性が高い。かかる原子数比においては、過剰の窒素原子によるトラップ効果のため、膜中からのチタン原子の拡散が生じないため最も効果があると考えられる。

チタン原子の拡散を上記の方法によって防止すると当然のことながらパリア性も向上し、界面にアルミニウムの酸化物が存在しなくても十分なパリア性が得られる。これは、上述の引用文献中で述べられているアルミニウムの酸化物が、実はチタン原子の拡散を防止する効果を有しており、結果的にパリア性を向上させていたためと考えられる。すなわち、窒化チタンを主成分とする膜から開放されてアルミニウム中に拡散するチタン原子が存在しない場合には、アルミニウムもしくはア

ルミニウム合金膜と窒化チタンを主成分とする膜との界面にパリア性を向上させるためのアルミニウムの酸化物は不要である。

一旦大気中に取り出した窒化チタンを主成分とする膜に窒素プラズマ処理を施した場合は、窒化のためには上記のチタン酸化物の結合を切断する必要があるが、通常のプラズマではこの能力が不足し、従つて後の熱処理中のチタン原子の拡散を完全に抑制することはできない。

一旦大気中に取り出した窒化チタンを主成分とする膜においては表面近傍層をエッティング除去し、しかる後、膜を大気に晒すことなく上記と同様の例えばアンモニアプラズマに晒す等の処理を行なう必要がある。

#### [実施例]

以下本発明を実施例を参照して詳細に説明する。  
実施例 1

第1図乃至第4図を用いて説明する。本実施例は本発明をアルミニウム／窒化チタン積層配線を有する半導体装置の配線形成に適用した例である。

第1図は本発明の半導体装置およびその製造方法を説明するための図である。第1図(a)は表面上に形成された厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の酸化膜10上に窒化チタン膜11が形成されたシリコン基板12を示す。窒化チタン膜11は第3図(a)に示した装置を用いて、反応性スパッタ法により厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 形成した。

シリコン基板12を第3図(a)の装置の基板装着室20に設けられた転送系に設置した後、基板装着室20を $3 \times 10^{-7}\text{ Torr}$ まで排気した。次に予め $3 \times 10^{-7}\text{ Torr}$ に排気してある膜形成室21に遮断バルブ22を開いて転送した。遮断バルブ22を閉めて膜形成室21にアルゴンと窒素の混合気体を導入しつつチタンターゲット23に高周波電源24から高周波電力を印加して膜形成を行つた。

シリコン基板12上に第1図(a)に示した窒化チタン膜11を形成した後、基板12を大気に晒すことなく、 $3 \times 10^{-7}\text{ Torr}$ の真空中を移動させ、膜形成に用いたのと同一装置内の、 $3 \times 10^{-7}$

$\text{Torr}$ に排気してあるプラズマ処理室25へと転送した。プラズマ処理室25に窒素を導入して、基板に高周波電源26から高周波電力を印加することにより、シリコン基板12上の窒化チタン膜11表面近傍の窒素含有量を高めた。かかる基板を第1図(b)に図示する。窒化チタン膜11の表面近傍に窒素含有量の高い領域13が形成されている。領域13における窒素含有量は5.5～5.7原子%であり、領域13以外の窒化チタン膜11の4.9原子%に比べて大である。

窒素含有量の高い領域13を有する窒化チタン膜11上に0.5%の銅を含む厚さ $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム合金配線膜14をスパッタ法によつて形成すると第1図(c)の如くなつた。アルミニウム合金膜14の形成は、窒化チタン膜11の形成に用いた装置とは別装置で行つた。膜形成後周知のホトリソグラフィー技術、ドライエッティング技術を用いて、アルミニウム合金膜14／窒化チタン膜11に所望のパターニングを施し、幅 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の配線を形成した。配線形成後、水素中で

450°C 30分の熱処理を施した。

第2図は従来の半導体装置を示す図である。窒化チタン膜15形成後、膜表面を窒素プラズマに晒すことなく大気に晒し、かかる後、上層に0.5%の銅を含む厚さ0.4μmのアルミニウム合金配線膜16をスパッタ法によって形成したシリコン基板である。第1図(c)に示した基板と同様に、アルミニウム合金膜16/窒化チタン膜15に所望のパターニングを施し、幅0.5μmの配線を形成した。配線形成後、水素中で450°C 30分の熱処理を施した。

第1図(c)の本発明の装置と第2図の従来の装置に対し、同条件でエレクトロマイグレーション加速試験を行った。試験条件は周囲温度250°C、高流密度 $3 \times 10^6$ A/cm<sup>2</sup>である。第1図(c)の本発明の装置の平均配線寿命は、第2図の従来の装置の平均寿命の1.35倍であった。本発明により、アルミニウム合金膜/窒化チタン膜積層配線のエレクトロマイグレーション耐性が向上し、高信頼化が実現された。

あるボイド46の発生が見られる。これも界面における酸化還元反応の結果と考えられる。オージエ電子分光法によって界面近傍膜中の酸素含有量を求めたところ、8原子%以上であった。なお、窒化チタンを主成分とする膜中の平均酸素量、2原子%の3倍以上の酸素が含まれている。

本発明の半導体装置では窒化チタン表面にチタン酸化物が存在せず、そのためアルミニウム合金膜を積層した後に酸化還元反応が生じない。これが窒化チタン膜上層のアルミニウム合金配線が劣化されることがない理由と考えられる。

なお、本実施例中では窒化チタン膜の形成を反応性スパッタ法で行ったが、他の方法によることも可能である。

第3図(b), (c)はそれぞれ減圧化学気相成長法とバイアスプラズマ化学気相成長法によつて膜形成を行う場合の装置の例を示す。

第3図(b)の装置では、基板は、基板装着室32から膜形成室27に転送され加熱機構を具備したホルダー28上に設置される。基板を700

第4図は第1図(c)の本発明の装置と第2図の従来の装置のアルミニウム合金膜/窒化チタン膜界面を模式的に示す拡大図である。第4図(a)は本発明の装置であり、窒素含有量が大である窒化チタン膜表面近傍の領域40とその上層のアルミニウム合金膜41の境界はシャープであり、450°C 30分の熱処理後も両者の反応は生じていない。オージエ電子分光法によって界面近傍膜中の酸素含有量を求めたところ、界面の窒化チタンを主成分とする膜側、アルミニウム合金膜側いずれも3原子%以下であった。なお、窒化チタンを主成分とする膜中には平均2原子%の酸素が含まれている。

第4図(b)の従来の装置では窒化チタン膜42とアルミニウム合金膜43との界面にはアルミニウムによって還元されずに残存するチタン酸化物44があり、アルミニウム合金膜43中には、チタン酸化物が還元されることによって開放されたチタン原子45が混入している。さらに界面近傍にはアルミニウムの空孔もしくはその集合体で

て加熱した後、シャワーノズル29からアンモニアと水素を、ガス導入管30から四塩化チタンを導入して、圧力を0.2Torrに保つて膜形成を行つた。その後、プラズマ処理室31に転送してNF<sub>3</sub>プラズマに晒して窒化チタン膜表面近傍の窒素含有量を膜中の最大とする。

第3図(c)の装置では、基板は、基板装着室33から膜形成兼プラズマ処理室34に転送され加熱機構を具備したホルダー35上に設置される。基板を400°Cに加熱した後、シャワーノズル36から窒素またはアンモニアと水素を、ガス導入管37から四塩化チタンを導入して、圧力を0.2Torrに保つた高周波電源38から基板に高周波電力を印加して膜形成を行つた。その後、同室34でアンモニアプラズマに晒して窒化チタン膜表面近傍の窒素含有量を膜中の最大とする。

減圧化学気相成長法またはバイアスプラズマ化学気相成長法によつて窒化チタン膜を形成した場合にも反応性スパッタ法によつて形成した場合と同等の効果が得られた。

さらに、上述のようなプラズマ処理を用いずに膜形成中に膜形成に用いるガスの混合比を変化させることによつても窒化チタン膜表面近傍の窒素含有量を膜中の最大とすることができる。バイアスプラズマ化学気相成長法によつて試みたところ、実験の範囲内では窒素含有量の最大値は52原子%であり、本実施例の試験と同様の寿命試験の結果は、従来比1.2倍であつた。本実施例の結果の方がより効果的であるのは、表面近傍の窒化チタンの組成が窒素の原子数比で54%以上という熱的に安定で、窒素原子が全く開放されることのない組成領域に入つてゐるためと考えられる。

#### 実施例2

第1図と第2図を用いて説明する。本実施例は本発明をアルミニウム／窒化チタン積層配線を有する半導体装置の配線形成に適用した例である。

第1図は従来の半導体装置およびその製造方法を説明するための図である。第1図(a)は表面の酸化膜10上に、窒化チタン合金ターゲットを用いてスパッタ法によつて形成した窒化チタン膜

11を有するシリコン基板12を示す。膜形成後に基板12を大気に晒したところ膜表面の少なくとも一部には第1図(b)に示すようにチタン酸化物13が形成され、アルミニウム合金配線層14を上層に重ねると第1図(c)のようになる。これに対して、本発明の装置である第2図の装置においては、第1図(b)のように、表面に形成されたチタン酸化物をエッチング除去して、かかる後、窒化チタン膜15表面を大気に晒すことなく、その上層にアルミニウム合金配線層16を形成した。その結果、実施例1と同様の理由によつて、従来の界面に酸化物が介在する装置と比較して本発明の装置のエレクトロマイグレーション耐性は、実施例1と同様に大幅に向上了。

#### (発明の効果)

本発明によれば、窒化チタンバリア膜を用いて耐エレクトロマイグレーション性等に優れた高信頼のアルミニウム合金膜／窒化チタン膜積層配線を備える半導体装置が実現される。

#### 4. 図面の簡単な説明

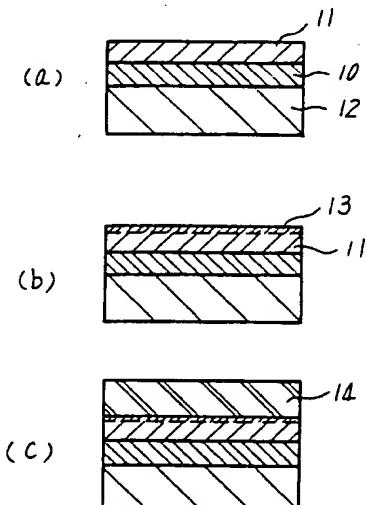
第1図、第2図は本発明の実施例の膜形成工程を示す断面図、第3図は本発明の実施例の装置構成を示す概略断面図、第4図は本発明の実施例と従来例の膜形成状態を示す断面図である。

11…窒化チタン膜、13…窒素含有量大の窒化チタン膜またはチタン酸化物、25, 31…プラズマ処理室、40…窒素含有量大の窒化チタン、42…窒化チタン膜、44…チタン酸化物、45…チタン原子、46…ポイド。

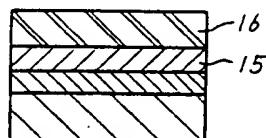
代理人 弁理士 小川勝男

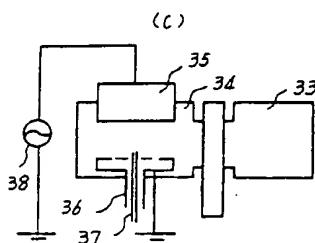
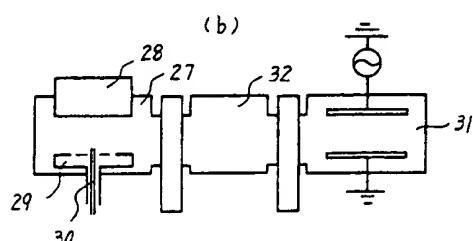
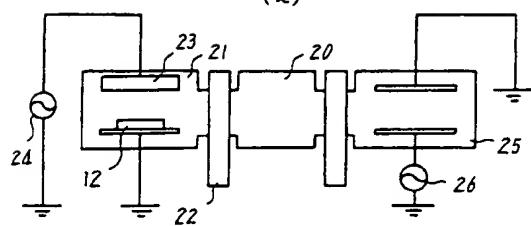


第1図



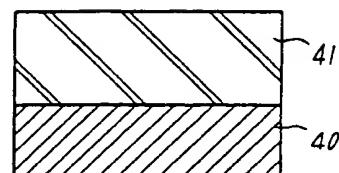
第2図



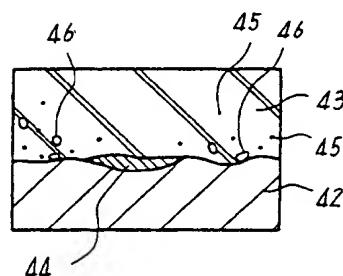
第3図  
(a)

第4図

(a)



(b)



## 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>C 23 C 16/34  
16/56  
H 01 L 21/285

識別記号

S  
C  
3 0 1

府内整理番号

8722-4K  
8722-4K  
7738-5F  
7738-5F  
7738-5F